

Preparing epichlorhydrin comprises reacting 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol mixture with basic compound in liquid reaction medium to form epichlorhydrin and salt and subjecting part of the medium to settling operation

Publication number: FR2912743 (A1)

Publication date: 2008-08-22

Inventor(s): GILBEAU PATRICK; KRAFFT PHILIPPE

Applicant(s): SOLVAY [BE]

Classification:


- international: C07D303/08; C07D301/24; C07D301/32; C07D303/00; C07D301/00

- European: C07D303/08; C07D301/26; C07D301/32

Application number: FR20070053375 20070220


Priority number(s): FR20070053375 20070220


Also published as:


 FR2912743 (B1)


Cited documents:

 GB2173496 (A)

 EP1059278 (A2)

 FR2565229 (A1)

 FR2885903 (A1)

 WO2005054167 (A1)

more >>

Abstract of FR 2912743 (A1)

Preparing epichlorhydrin comprises reacting a mixture of 1,3-dichloro-2-propanol (30 wt.%) and 2,3-dichloro-1-propanol with a basic compound in a liquid reaction medium to form an epichlorhydrin and an salt and subjecting a part of the liquid reaction medium of reacting step to a settling operation, which separates at least a first fraction containing the majority of epichlorhydrin and a second fraction containing the majority of salt, where the majority of epichlorhydrin and majority of salt are present in the part of the reaction medium of the reacting step before the settling operation.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 912 743**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 53375**

⑤① Int Cl^B : **C 07 D 303/08** (2006.01), C 07 D 301/24, 301/32

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.02.07.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.08.08 Bulletin 08/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY — BE.

⑦② Inventeur(s) : GILBEAU PATRICK et KRAFFT PHI-
LIPPE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION D'ÉPICHLORHYDRINE.

⑤⑦ Procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant
les étapes suivantes:

a) on fait réagir dans un milieu réactionnel liquide, un
mélange de 1,3-dichloro-2-propanol et de 2,3-dichloro-1-
propanol dans lequel la teneur en 1,3-dichloro-2-propanol
est d'au moins 30 % en poids, avec au moins un composé
basique pour former l'épichlorhydrine et un sel, et

b) on soumet au moins une partie du milieu réactionnel
liquide de l'étape a), à une opération de décantation dans
laquelle on sépare au moins une première fraction conte-
nant la majorité de l'épichlorhydrine qui était contenue dans
la partie du milieu réactionnel de l'étape a) avant l'opération
de décantation et une deuxième fraction contenant la majo-
rité du sel qui était contenu dans la partie du milieu réaction-
nel de l'étape a) avant l'opération de décantation.

FR 2 912 743 - A1



Procédé de fabrication d'épichlorhydrine

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de d'épichlorhydrine. La présente invention se rapporte plus spécifiquement à un procédé de fabrication d'épichlorhydrine par réaction entre du dichloropropanol et un agent basique.

5 L'épichlorhydrine est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de résines époxy, d'élastomères synthétiques, d'éthers de glycidyle, de résines polyamides, etc. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, Vol. A9, p.539).

Dans le procédé de fabrication d'épichlorhydrine à partir de
10 dichloropropanol et d'un agent basique, la déshydrochloration du dichloropropanol s'accompagne d'une saponification d'une partie de l'épichlorhydrine formée, conduisant principalement à la formation de glycérol et réduisant ainsi le rendement en épichlorhydrine. Pour pallier ce désavantage, il a été proposé d'éliminer l'épichlorhydrine au fur et à mesure de sa formation
15 par stripping du milieu réactionnel par exemple avec de la vapeur. Cette façon de faire génère toutefois de grands volumes d'effluents aqueux contaminés par des matières organiques qu'il est nécessaire de traiter avant d'en disposer (Milchert E. et Goc W., Pol. J. Appl. Chem. 41, 113-118 (1997) ; Kleiboechner W., Klumpe M. et Popp W., Gewaesserschutz, Wasser, Abwasser,
20 200(Wissenschaftlich-Technische Mitteilungen des Instituts zur Foerderung der Wasserguete- und Wassermengenwirtschaft e.V., 2005, v5), 8/1-8/5). Dans le brevet US 3,061,615 au nom de SOLVAY & Cie, il a été proposé d'éliminer l'épichlorhydrine au fur et à mesure de sa formation par extraction du milieu réactionnel avec un solvant qui dissout l'épichlorhydrine et qui n'est pas
25 miscible avec (soluble dans) l'eau. Cette façon de procéder présente le désavantage de compliquer le procédé par l'introduction d'un tiers corps qu'il est nécessaire de séparer et de recycler.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de fabrication de d'épichlorhydrine à partir de dichloropropanol qui ne présente pas ces
30 inconvénients tout en conservant une sélectivité élevée en épichlorhydrine.

L'invention se rapporte dès lors à un procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

- a) on fait réagir dans un milieu réactionnel liquide, un mélange de 1,3-dichloro-2-propanol et de 2,3-dichloro-1-propanol dans lequel la teneur en 1,3-dichloro-2-propanol est d'au moins 30 % en poids, avec au moins un composé basique pour former l'épichlorhydrine et un sel, et
- 5 b) on soumet au moins une partie du milieu réactionnel liquide de l'étape a), à une opération de décantation dans laquelle on sépare au moins une première fraction contenant la majorité de l'épichlorhydrine qui était contenue dans la partie du milieu réactionnel de l'étape a) avant l'opération de décantation et une deuxième fraction contenant la majorité du sel qui était contenu dans la
- 10 partie du milieu réactionnel de l'étape a) avant l'opération de décantation.

Dans la suite de l'exposé, on utilisera l'expression « dichloropropanol » pour désigner le mélange de 1,3-dichloro-2-propanol et de 2,3-dichloro-1-propanol à l'exclusion de tout autre composé.

- Par les expressions « la majorité de l'épichlorhydrine » et « la majorité du sel », on entend désigner la moitié et plus de la moitié de l'épichlorhydrine ou du sel qui était contenu dans la partie du milieu réactionnel de l'étape a) avant l'opération de décantation.
- 15

- On a découvert que lorsque dans le dichloropropanol mis en œuvre, la teneur en 1,3-dichloro-2-propanol est d'au moins 30 % en poids, on peut
- 20 réaliser la réaction de déshydrochloration dans des conditions moins sévères de température et de temps de séjour si bien qu'il n'est plus nécessaire d'éliminer l'épichlorhydrine au fur et à mesure de sa formation. Ces conditions réduisent fortement les réactions secondaires qui sont à l'origine de la contamination des effluents aqueux du procédé. Sans vouloir être lié par une quelconque
- 25 explication théorique, on pense que ces conditions douces de réaction sont rendues possibles par la réactivité élevée de l'isomère 1,3-dichloro-2-propanol dans la réaction de déshydrochloration par le composé basique. Parmi les avantages du procédé selon l'invention, on peut citer :
- (A) une consommation moindre de vapeur donc un gain énergétique
- 30 (B) une réduction de la taille des équipements
- (C) une diminution du volume des effluents aqueux à traiter
- (D) la génération de compositions à base d'épichlorhydrine pouvant être utilisées sans traitement préalable dans d'autres fabrications
- (E) la génération de solutions aqueuses concentrées en sels et pauvres en carbone
- 35 organique total pouvant être utilisées telles quelles dans des procédés d'électrolyse.

Dans le procédé selon l'invention, la partie du milieu réactionnel de l'étape a) peut être soumise à un traitement préalablement à l'opération de décantation. Ce traitement peut être choisi parmi les opérations de chauffage, de refroidissement, de dilution, d'ajout d'un sel, d'ajout d'un composé acide et les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

L'ajout d'un composé acide permet de neutraliser le composé basique éventuellement présent dans la partie du milieu réactionnel de l'étape a). La quantité de composé acide ajoutée est généralement telle que le pH mesuré dans la partie du milieu réactionnel de l'étape a) avant l'opération de décantation est compris entre 5 et 9. Une telle mesure de pH nécessite que le milieu réactionnel en question soit bien agité. On a trouvé que le composé basique encore éventuellement présent dans la partie du milieu réactionnel de l'étape a) avant l'opération de décantation est susceptible de favoriser des réactions d'hydrolyse de l'épichlorhydrine, conduisant à une perte de sélectivité.

Le composé acide peut être sélectionné parmi les acides organiques et inorganiques et leurs mélanges. Les acides inorganiques sont préférés. Par acide inorganique, on entend désigner des acides dont la molécule ne contient pas de liaison carbone-hydrogène tels que le chlorure d'hydrogène, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et l'acide borique. Le chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène sont préférés, une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène étant plus préférée.

Dans le procédé selon l'invention, le dichloropropanol de l'étape a) peut être issu de plusieurs procédés comme par exemple, le procédé d'hypochloration du chlorure d'allyle, le procédé de chloration de l'alcool allylique et le procédé d'hydrochloration du glycérol. Dans le procédé selon l'invention, au moins une part du dichloropropanol est de préférence obtenue par réaction entre du glycérol et un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène tel que décrit dans la demande de brevet WO2005/054167 de SOLVAY SA. Le chlorure d'hydrogène peut se présenter sous forme de gaz ou d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou d'un mélange des deux, de préférence sous forme de gaz ou d'un mélange de gaz et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le glycérol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou renouvelables. Il est préférable d'utiliser du glycérol obtenu au départ de matières renouvelables. Un glycérol qui convient particulièrement bien peut être obtenu durant les transformations de graisses ou d'huiles d'origine animale ou végétale, telles que les réactions de saponification, de trans-estérification ou

d'hydrolyse. Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication d'acide gras.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, le dichloropropanol peut être du dichloropropanol extrinsèque au procédé selon l'invention, du dichloropropanol recyclé ou un mélange des deux. Par dichloropropanol recyclé, on entend désigner du dichloropropanol qui a été séparé dans une étape ultérieure à l'étape b) dans le procédé selon l'invention et qui a ensuite été recyclé à
- 10 l'étape a) dudit procédé. Par dichloropropanol extrinsèque, on entend désigner du dichloropropanol qui n'a pas été recyclé dans le procédé selon l'invention.

- Dans le procédé selon l'invention, la teneur en dichloropropanol extrinsèque dans le dichloropropanol est généralement d'au moins 40 % en poids, de préférence d'au moins 80 % en poids, de façon plus préférée d'au
- 15 moins 90 % en poids et de façon tout particulièrement préférée d'au moins 95 % en poids. Un dichloropropanol essentiellement constitué de dichloropropanol extrinsèque convient bien.

- Dans le procédé selon l'invention, le dichloropropanol contient de préférence au moins 400 g de 1,3-dichloro-2-propanol/kg de dichloropropanol,
- 20 de préférence au moins 750 g/kg et de manière tout particulièrement préférée au moins 800 g/kg. Cette teneur en 1,3-dichloro-2-propanol dans le dichloropropanol est généralement d'au plus 990 g/kg. Il est aussi possible d'utiliser un dichloropropanol composé essentiellement de 1,3-dichloro-2-propanol.

- 25 Dans le procédé selon l'invention, le dichloropropanol extrinsèque présente un rapport entre la teneur en 1,3-dichloro-2-propanol et la teneur en 2,3-dichloro-1-propanol qui est généralement d'au moins 0,43, de préférence d'au moins 0,66 et de manière tout particulièrement préférée d'au moins 4. Ce rapport est généralement d'au plus 99.

- 30 Dans le procédé selon l'invention, le rapport de la teneur en 2,3-dichloro-1-propanol et de la teneur en 1,3-dichloro-2-propanol dans le dichloropropanol recyclé est généralement plus élevé que ce rapport observé dans le dichloropropanol extrinsèque. Il est au moins égal à ce dernier. Dans un mode de réalisation particulier, ce rapport est supérieur à 0,06, de préférence supérieur
- 35 à 0,1 et inférieur à 10, de préférence inférieur à 8. Dans un autre mode de

réalisation, ce rapport est supérieur à 10, de préférence, supérieur à 15 et inférieur à 120, de préférence inférieur à 100.

Dans le procédé selon l'invention, le milieu réactionnel peut contenir de l'eau. L'eau peut être amenée avec le dichloropropanol. Dans ce cas, la teneur
5 en eau amenée par le dichloropropanol rapportée à la somme de la teneur en eau amenée par le dichloropropanol et de la teneur en dichloropropanol est généralement d'au moins 5 g d'eau/kg, de préférence d'au moins 20 g/kg et de manière tout particulièrement préférée d'au moins 50 g/kg. Cette teneur en eau est généralement d'au plus 850 g/kg.

10 Dans le procédé selon l'invention, le milieu réactionnel liquide peut aussi contenir des acides carboxyliques. Ces acides peuvent être amenés avec le dichloropropanol et être tels que ceux mentionnés comme catalyseurs de la réaction entre du glycérol et un agent de chloration dans la demande
15 WO 2005/054167 au nom de SOLVAY SA ou tels que ceux mentionnés comme catalyseurs de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et du chlorure d'hydrogène dans la demande WO 2006/020234 ou tels que ceux mentionnés comme catalyseurs de la réaction entre du glycérol et du chlorure d'hydrogène dans la demande WO 2006/020234. Dans ce cas de figure, la teneur en acides carboxyliques rapportée à la somme de la teneur en acides
20 carboxyliques amenés par le dichloropropanol et de la teneur en dichloropropanol, est généralement inférieure à 10 mol%, souvent inférieure à 3 mol%, de préférence inférieure à 0,1 mol% et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 0,001 mol%.

Dans le procédé selon l'invention, le milieu réactionnel liquide peut
25 également contenir des acides minéraux, comme par exemple du chlorure d'hydrogène. Ces acides peuvent être amenés par le dichloropropanol. La teneur en chlorure d'hydrogène rapportée à la somme de la teneur en chlorure d'hydrogène amené par le dichloropropanol et de la teneur en dichloropropanol est généralement d'au plus 50 % poids, souvent d'au plus 25 % en poids, de
30 préférence d'au plus 2 % en poids et de manière tout particulièrement préférée d'au plus 0,01 % en poids.

Dans le procédé selon l'invention, le milieu réactionnel liquide peut également contenir des composés organiques. Ces composés organiques peuvent par exemple être issus des procédés de synthèse du dichloropropanol, comme par
35 exemple, du glycérol, du monochloropropanediol, des esters de glycérol, des esters de monochloropropanediol, des esters de dichloropropanol, des oligomères

de glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés, des aldéhydes, de l'acroléine, des chloroacétone et notamment de la 1-chloroacétone. La teneur en ces composés rapportée à la somme de la teneur en composés organiques amenés par le dichloropropanol et de la teneur en dichloropropanol est généralement d'au plus 100 g/kg, de préférence d'au plus 50 g/kg et de manière tout particulièrement préférée d'au plus 20 g/kg.

Dans le procédé selon l'invention, le composé basique de l'étape a) peut être un composé basique organique ou inorganique. Les composés basiques organiques sont par exemple des amines, des phosphines, des hydroxydes d'ammonium, de phosphonium ou d'arsonium. Les composés basiques inorganiques sont préférés. On entend désigner par composés inorganiques des composés qui ne contiennent pas de liaison carbone-hydrogène. Le composé basique inorganique peut être sélectionné parmi les oxydes, les hydroxydes, les carbonates, les hydrogénocarbonates, les phosphates, les hydrogénophosphates et les borates alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges. Les oxydes et les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux sont préférés.

Dans le procédé selon l'invention, le composé basique peut être sous la forme d'un liquide, d'un solide essentiellement anhydre, d'un solide hydraté, d'une solution aqueuse et/ou organique ou d'une suspension aqueuse et/ou organique. Le composé basique est de préférence sous la forme d'un solide essentiellement anhydre, d'un solide hydraté, d'une solution aqueuse ou d'une suspension aqueuse.

Par solide essentiellement anhydre, on entend désigner un solide dont la teneur en eau est inférieure ou égale à 20 g/kg, de préférence inférieure ou égale à 10 g/kg et de manière plus préférée inférieure ou égale à 1 g/kg.

Par solide hydraté, on entend désigné in solide dont la teneur en eau est d'au moins 20 g/kg et d'au plus 700 g/kg, de préférence d'au moins 50 g/kg et d'au plus 650 g/kg, et de façon tout particulièrement préférée d'au moins 130 g/kg et d'au plus 630 g/kg. Les hydrates qui désignent des combinaisons solides de corps avec une ou plusieurs molécules d'eau sont des exemples de solides hydratés.

Lorsque le composé basique est utilisé sous la forme d'une solution aqueuse, sa teneur dans la solution aqueuse est généralement supérieure à 20 g/kg, de préférence supérieure ou égale à 70 g/kg et de manière plus préférée supérieure ou égale à 150 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure

ou égale à la solubilité du solide basique dans l'eau à la température de la réaction de l'étape a).

Lorsque le composé basique est utilisé sous la forme d'une suspension aqueuse, sa teneur dans la suspension aqueuse est généralement supérieure à la solubilité du solide basique dans l'eau à la température de la réaction de l'étape a), de préférence supérieure ou égale à 20 g/kg et de manière plus préférée supérieure ou égale à 70 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 400 g/kg, de préférence inférieure à 300 g/kg.

Les composés basiques préférés se présentent sous la forme de solutions ou de suspensions aqueuses concentrées de soude caustique, d'hydroxyde de calcium ou sous forme de saumure caustique purifiée. L'expression « saumure caustique purifiée » signifie ici de la soude caustique qui contient du chlorure de sodium comme par exemple celle produite dans un procédé d'électrolyse à diaphragme. La teneur en soude caustique de la saumure caustique purifiée est généralement supérieure ou égale à 30 g/kg, de préférence supérieure ou égale à 40 g/kg et de manière plus préférée supérieure ou égale à 60 g/kg. Cette teneur en soude caustique est généralement inférieure ou égale à 300 g/kg, de préférence inférieure ou égale à 250 g/kg et de manière plus préférée inférieure ou égale à 200 g/kg. La teneur en chlorure de sodium de la saumure caustique purifiée est généralement supérieure ou égale à 30 g/kg, de préférence supérieure ou égale à 50 g/kg et de manière plus préférée supérieure ou égale à 70 g/kg. Cette teneur en chlorure de sodium est généralement inférieure ou égale à 250 g/kg, de préférence inférieure ou égale à 200 g/kg et de manière plus préférée inférieure ou égale à 180 g/kg.

Il est aussi possible d'utiliser un mélange de plusieurs agents basiques en fonction des disponibilités et de l'optimisation économique du site industriel où le procédé selon l'invention est implanté. Les agents basiques préférés pour réaliser ces mélanges sont le lait de chaux et les solutions de soude caustique et de saumure caustique purifiée. Par exemple, un mélange d'un lait de chaux et d'une solution de soude caustique, un mélange d'un lait de chaux et de saumure caustique purifiée. Ces mélanges peuvent être réalisés en toute proportion relative d'au moins deux de ces agents basiques. Ils peuvent être réalisés aussi bien avant l'introduction dans le milieu réactionnel liquide que dans celui-ci.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en eau du milieu réactionnel liquide à l'étape a) est généralement inférieure ou égale à 950 g/kg de milieu réactionnel liquide, de préférence inférieure ou égale à 800 g/kg et de manière

particulièrement préférée inférieure ou égale à 700 g/kg. Cette teneur en eau est généralement supérieure ou égale à 100 g/kg de milieu réactionnel liquide, de préférence supérieure à 200 g/kg et de manière tout particulièrement préférée supérieure à 350 g/kg.

- 5 Dans un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, dans l'étape a), le dichloropropanol est utilisé en quantités stoechiométriques ou sub-stoechiométriques par rapport à la quantité effective du composé basique. Par quantité effective du composé basique, on entend désigner la quantité de composé basique diminuée de la quantité nécessaire pour la réaction avec les
10 acides organiques et minéraux éventuellement présents dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, au moins 1 équivalent effectif de base par équivalent de dichloropropanol est généralement utilisé. Au moins 1,2 équivalents effectifs de base par équivalent de dichloropropanol sont souvent utilisés et au moins 1,5 équivalents effectifs de base par équivalent de dichloropropanol sont
15 fréquemment utilisés et au plus 5 équivalents effectifs de base par équivalent de dichloropropanol sont généralement utilisés.

- Dans un deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention qui est préféré, dans l'étape a), le dichloropropanol est utilisé en excès par rapport à la quantité effective du composé basique. Dans ce cas, au plus 0,99 équivalent
20 effectif de base par équivalent de dichloropropanol est généralement utilisé. Au plus 0,95 équivalent effectif de base par équivalent de dichloropropanol est souvent utilisé, au plus 0,8 équivalent effectif de base est fréquemment utilisé et au minimum 0,2 équivalent effectif de base est utilisé. L'avantage de travailler en défaut de composé basique par rapport au dichloropropanol permet de réduire
25 les réactions de dégradation de l'épichlorhydrine (notamment les réactions d'hydrolyse) lors des étapes (a) et (b). L'opération de décantation peut dès lors être réalisée sur des temps plus longs favorables à une meilleure séparation des première et deuxième fractions.

- Le milieu réactionnel liquide de l'étape a) peut contenir un solvant
30 organique. Toutes les substances organiques qui dissolvent l'épichlorhydrine et qui ne sont pas ou peu miscibles à l'eau peuvent être utilisés comme solvant. Par substances organiques pas ou peu miscibles à l'eau, on entend désigner des substances organiques dont la solubilité dans l'eau à 25 °C est d'au plus 50 g/kg. Ces composés ne comprennent pas les réactifs mis en œuvre et les produits
35 formés au cours de la réaction de l'étape a) du procédé. La teneur en solvant du milieu réactionnel liquide de l'étape a) est généralement inférieure ou égale à

80 % en poids du dichloropropanol, de préférence inférieure ou égale à 50 % en poids, de manière plus préférée inférieure ou égale à 30 % en poids et de manière encore plus préférée inférieure ou égale à 10 % en poids. De manière tout particulièrement préférée, le milieu réactionnel de l'étape a) ne contient pas de solvant organique.

L'étape a) peut être menée en mode discontinu, semi-continu ou continu. Le mode continu dans lequel on alimente et on soutire en continu le milieu réactionnel de l'étape a) est préféré.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction de l'étape a) est généralement menée à une température d'au plus 100 °C, de préférence d'au plus 90 °C et de façon particulièrement préférée d'au plus 80 °C. Cette température de réaction est généralement d'au moins 0 °C, de préférence d'au moins 10 °C et de manière plus particulièrement préférée d'au moins 15 °C.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction de l'étape a) est généralement menée à une pression d'au plus 20 bar absolu, de préférence d'au plus 15 bar absolu et de façon particulièrement préférée d'au plus 10 bar absolu. Cette pression de réaction est généralement d'au moins 0,01 bar absolu, de préférence d'au moins 0,1 bar absolu et de manière plus particulièrement préférée d'au moins 0,2 bar absolu. Une pression comprise entre 0,6 et 1,4 bar absolu convient particulièrement bien.

Le réacteur peut être un réacteur de type piston, de type cuve agitée ou de type boucle à recirculation. Il peut être sous forme d'une colonne à plateau avec des agitations sur chaque plateau. Les réactifs peuvent être introduits séparément ou pré-mélangés.

La réaction peut être conduite de manière adiabatique en régulant la température de fonctionnement du réacteur par contrôle de la température des réactifs. La réaction peut également être conduite de manière isotherme avec une régulation de la température de fonctionnement du réacteur par contrôle de la température des réactifs et au moyen d'échanges thermiques. Les échanges thermiques peuvent être réalisés à l'aide d'une double enveloppe, d'un échangeur de chaleur interne ou d'un échangeur de chaleur externe.

La réaction de l'étape a) peut être menée sous agitation vigoureuse de façon assurer une bonne dispersion mutuelle du dichloropropanol et de l'agent basique ou en l'absence d'agitation. Tous les modes d'agitations conviennent bien : agitations dans le réacteur au moyen de pales, de turbines ou moyen de navettes extérieures par l'intermédiaire d'une pompe.

Une sélectivité favorable pour la formation d'épichlorhydrine est obtenue en réacteur agité en mode discontinu ou en réacteur continu agité.

Lorsque l'étape a) du procédé selon l'invention est menée en mode discontinu ou en réacteur piston, la durée de la réaction est généralement d'au moins 1 min, de souvent d'au moins 2 min et fréquemment d'au moins 5 min. Cette durée est généralement d'au plus 240 min, souvent d'au plus 180 min, fréquemment d'au plus 150 min et de façon plus spécifique d'au plus 130 min.

Lorsque l'étape a) du procédé selon l'invention est menée en mode continu, le temps de séjour, défini comme le rapport entre le volume du milieu liquide réactionnel et le débit volumique total des réactifs liquides est généralement d'au moins 1 min, souvent d'au moins 4 min et fréquemment d'au moins 7 min. Ce temps de séjour est généralement d'au plus 240 min, souvent d'au plus 180 min, fréquemment d'au plus 150 min et de façon spécifique d'au plus 60 min.

La température, la durée, l'agitation et la composition du milieu sont généralement ajustées pour obtenir une conversion du réactif en défaut, le dichloropropanol ou le composé basique, d'au moins 20 %, de préférence d'au moins 30 % et de manière plus préférée d'au moins 40 %.

Dans le procédé selon l'invention, l'opération de décantation de l'étape b) peut être réalisée par gravité ou par centrifugation. La décantation par gravité est préférée.

Dans le procédé selon l'invention, la décantation de l'étape b) est généralement menée à une température d'au moins 0 °C, de préférence d'au moins 5 °C et de façon particulièrement préférée d'au moins 20 °C. Cette température de réaction est généralement d'au plus 100 °C, de préférence d'au plus 85 °C et de façon particulièrement préférée d'au plus 75 °C.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction de l'étape a) est généralement menée à une pression d'au plus 20 bar absolu, de préférence d'au plus 15 bar absolu et de façon particulièrement préférée d'au plus 10 bar absolu. Cette pression de réaction est généralement d'au moins 0,01 bar absolu, de préférence d'au moins 0,1 bar absolu et de manière plus particulièrement préférée d'au moins 0,2 bar absolu. Une pression comprise entre 0,6 et 1,4 bar absolu convient bien.

L'étape b) peut être menée en mode discontinu, semi-continu ou continu. Le mode continu est préféré.

Lorsque la décantation de l'étape b) est menée en mode discontinu, la décantation est menée sur une durée généralement d'au moins 5 min et souvent d'au moins 10 min. La durée de la décantation de l'étape b) est généralement d'au plus 120 min.

5 Lorsque la décantation de l'étape b) est menée en mode continu, la décantation peut-être réalisée avec des temps de séjour identiques ou éventuellement différents de chacune des phases dans le décanteur. Ces temps de séjour sont généralement d'au moins 5 min, souvent d'au moins 10 min. La durée de la décantation de l'étape b) est généralement d'au plus 120 min.

10 Dans le procédé selon l'invention, la différence de densité entre les première et deuxième fractions séparées à l'étape b) est d'au moins 0,001, de préférence d'au moins 0,002 et de manière plus préférée d'au moins 0,01.

L'écart de densité entre les deux fractions est régi de manière indépendante par la nature et la teneur des constituants organiques de la première fraction et
15 par la salinité de la seconde fraction. La densité de la première fraction peut être augmentée en réduisant le taux de formation d'épichlorhydrine à l'étape a) ou en réintroduisant du 1,3-dichloro-2-propanol et/ou du 2,3-dichloro-1-propanol entre l'étape a) et l'étape b). D'une manière préférée la phase la plus dense est la première fraction. Lorsque le sel dans la deuxième fraction est du chlorure de
20 sodium, une teneur de 20 % en poids en sel dans la deuxième fraction permet dans tous les cas une séparation des deux fractions. Avec une teneur de 25 % en poids en sel dans la deuxième fraction, il est nécessaire que la concentration totale en 1,3-dichloro-2-propanol et 2,3-dichloro-1-propanol dans la première fraction soit supérieure à au moins 15 % pour que la première fraction ait la
25 densité la plus élevée.

La première fraction décantée à l'étape b) contient généralement au moins 100 g d'épichlorhydrine/kg de première fraction et de préférence au moins 200 g/kg.

30 La première fraction décantée à l'étape b) contient généralement d'autres composés organiques, comme par exemple, du dichloropropanol. La teneur en dichloropropanol est en général inférieure à 900 g/kg, de préférence inférieure à 800 g/kg et de manière plus préférée inférieure à 700 g/kg.

La première fraction décantée à l'étape b) contient généralement d'autres composés organiques en plus de l'épichlorhydrine et du dichloropropanol.

35 Ces derniers peuvent provenir du procédé de fabrication et du dichloropropanol et/ou être formés lors de la réaction entre le dichloropropanol

et le composé basique lors de l'étape a) du procédé selon l'invention. Des exemples de ces composés sont le glycérol, le monochloropropanediol, la chloroacétone, l'hydroxyacétone et le glycidol. La teneur globale de ces composés est généralement d'au plus 100 g/kg, fréquemment d'au plus 50 g/kg et souvent d'au plus 30 g/kg.

La première fraction décantée à l'étape b) contient généralement de l'eau et des composés inorganiques tels que le composé basique et le sel. La teneur en eau est généralement d'au plus 90 g/kg, fréquemment d'au plus 80 g/kg et souvent d'au plus 50 g/kg. La teneur en sel est généralement d'au plus 10 g/kg, fréquemment d'au plus 5 g/kg et souvent d'au plus 2 g/kg.

La première fraction décantée à l'étape b) peut être utilisée comme réactif dans un procédé de fabrication de résines époxy, de glycérine synthétique, de résines polyamide-épichlorhydrine, de spécialités chimiques pour le traitement des eaux telles que les polyacrylamides, les polyamines et les sels d'ammonium quaternaires, d'élastomères de l'épichlorhydrine tels que les homopolymères de l'épichlorhydrine, les copolymères épichlorhydrine-oxyde d'éthylène et les terpolymères épichlorhydrine-oxyde d'éthylène-éther d'allyle et de glycidyle, d'éthers de glycidyle tels que les éthers de glycidyle et de crésyle, de butyle, de décyle ou de dodécyle, de surfactants, de retardateurs de flamme tels que les retardateurs de flamme phosphorylés, de résines pour la production du papier résistant à l'eau et d'acrylates et de méthacrylates de glycidyle.

L'invention se rapporte également à une composition organique dont la teneur en épichlorhydrine est supérieure ou égale à 900 g/kg, dont la teneur en chloroacétone est inférieure ou égale à 0,3 g/kg, dont la teneur en acroléine est inférieure ou égale à 0,3 g/kg, dont la teneur en chloroéthers est inférieure ou égale à 1 g/kg.

L'invention se rapporte aussi à l'utilisation de cette composition organique dans des procédés de fabrication de résines époxy, de glycérine synthétique, de résines polyamide-épichlorhydrine, de spécialités chimiques pour le traitement des eaux telles que les polyacrylamides, les polyamines et les sels d'ammonium quaternaires, d'élastomères de l'épichlorhydrine tels que les homopolymères de l'épichlorhydrine, les copolymères épichlorhydrine-oxyde d'éthylène et les terpolymères épichlorhydrine-oxyde d'éthylène-éther d'allyle et de glycidyle, d'éthers de glycidyle tels que les éthers de glycidyle et de crésyle, de butyle, de décyle ou de dodécyle, de surfactants, de retardateurs de flamme tels que les

retardateurs de flamme phosphorylés, de résines pour la production du papier résistant à l'eau et d'acrylates et de méthacrylates de glycidyle..

Dans le procédé selon l'invention, le sel compris dans la deuxième fraction séparée à l'étape b) peut être un sel organique ou inorganique. Les sels

5 inorganiques sont préférés. On entend désigner par sels inorganiques des sels dont les ions constitutifs ne contiennent pas de liaison carbone-hydrogène.

Dans le procédé selon l'invention, la deuxième fraction séparée à l'étape b) comprend généralement au moins 50 g de sel/kg, de préférence au moins 100 g de sel/kg et de manière plus préférée au moins 150 g de sel/kg. De manière toute
10 particulière la concentration en sel est inférieure à la limite de solubilité du sel dans cette deuxième fraction. En effet, la précipitation de sel complique le procédé. Cette précipitation peut conduire à des bouchages de l'installation et à un emprisonnement de composés organiques dans les cristaux de sel précipité. On a trouvé qu'il est possible de rester en dessous de la limite de solubilité du sel
15 dans la deuxième fraction décantée à l'étape b), par addition d'eau, en fonction du bilan global d'eau introduite avec les réactifs, à l'étape a) et/ou entre l'étape a) et b) et/ou à l'étape b). L'introduction avec les réactifs par dilution de ceux-ci à l'étape a) est un moyen aisé pour éviter la précipitation de sel dans la deuxième fraction séparée à l'étape b).

20 L'avantage d'une teneur en sel à la limite de sa solubilité dans la deuxième fraction séparée à l'étape b) est double. Elle permet d'une part de réduire la concentration en composés organiques dans la deuxième fraction (effet de salting-out) et d'autre part de réduire la teneur en eau de la première fraction.

Les sels présents dans la deuxième fraction séparée à l'étape b) du procédé
25 selon l'invention sont de préférence choisis parmi les chlorures, les sulfates, les hydrogénosulfates, les hydroxydes, les carbonates, les hydrogénocarbonates, les phosphates, les hydrogénophosphates et les borates alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges. Une portion de ces sels peut ne pas être produite au cours de la réaction entre le dichloropropanol et l'agent basique lors de l'étape a) du
30 procédé selon l'invention. Ces sels peuvent ainsi être présents dans les réactifs, par exemple. Par réactifs, on entend désigner le dichloropropanol et l'agent basique. Les sels peuvent également être ajoutés à l'étape a) ou à l'étape b) du procédé selon l'invention, avant l'opération de décantation. De manière préférée, ces sels sont pour partie formés dans la réaction de l'étape a) et pour
35 partie présents dans l'agent basique.

- Dans le procédé selon l'invention, la deuxième fraction séparée peut contenir des composés organiques. Ces derniers peuvent provenir du procédé de fabrication du dichloropropanol et/ou être formés lors de la réaction entre le dichloropropanol et le composé basique lors de l'étape a) du procédé selon l'invention. Des exemples de ces composés sont l'épichlorhydrine, le 1,3-dichloro-2-propanol, le 2,3-dichloro-1-propanol, le glycérol, le 3-chloro-1,2-propanediol, le 2-chloro-1,3-propanediol, la chloroacétone, l'hydroxyacétone, le glycidol et le 2-chloro-2-propen-1-ol. La teneur en épichlorhydrine de la deuxième fraction séparée à l'étape b) est généralement d'au moins 1 g/kg, fréquemment d'au moins 5 g/kg et parfois d'au moins 10 g/kg. Cette teneur ne dépasse généralement pas 35 g/kg. La teneur en carbone organique total (COT) de la deuxième fraction séparée à l'étape b) est généralement d'au plus 40 g de carbone/kg de deuxième fraction séparée à l'étape b) et fréquemment d'au plus 16 g/kg et souvent d'au plus 13 g/kg.
- La deuxième fraction décantée à l'étape b) peut être envoyée telle quelle dans un procédé d'électrolyse. Le procédé d'électrolyse est par exemple un procédé de production de chlore et de soude caustique, lorsque le sel inorganique est le chlorure de sodium, par exemple.
- La soude caustique produite dans un tel procédé peut avantageusement être recyclée à l'étape a) du procédé selon l'invention.
- Le chlore produit dans un tel procédé peut avantageusement être utilisé dans une synthèse de production d'acide chlorhydrique ou dont l'acide chlorhydrique est un des co-produits. Cet acide chlorhydrique peut servir de matière première au procédé de synthèse du dichloropropanol.
- L'invention se rapporte également à une composition aqueuse comprenant un sel, de l'épichlorhydrine, du 1,3-dichloro-2-propanol et du 3-chloro-1,2-propanediol. La teneur en sel est généralement d'au moins 50 g/kg, de préférence d'au moins 100 g/kg et de façon particulièrement préférée d'au moins 150 g/kg. La teneur en épichlorhydrine est d'au moins 0,1 g/kg, de préférence d'au moins 1 g/kg et de façon particulièrement préférée d'au moins 2 g/kg. La teneur en épichlorhydrine est d'au plus 60 g/kg, de préférence d'au plus 50 g/kg et de façon particulièrement préférée d'au plus 40 g/kg. La teneur en 1,3-dichloro-2-propanol est d'au moins 0,1 g/kg, de préférence d'au moins 1 g/kg et de façon particulièrement préférée d'au moins 2 g/kg. La teneur en 1,3-dichloro-2-propanol est d'au plus 100 g/kg, de préférence d'au plus 80 g/kg et de façon particulièrement préférée d'au plus 40 g/kg. La teneur en 3-chloro-1,2-

propanediol est d'au plus 50 g/kg, de préférence d'au plus 10 g/kg et de façon particulièrement préférée d'au plus 1 g/kg. La densité de la composition aqueuse est d'au moins 1,03, de préférence d'au moins 1,07 et de façon particulièrement préférée d'au moins 1,11. La densité est d'au plus 1,21, de préférence d'au plus 1,20 et de façon particulièrement préférée d'au plus 1,19.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de cette fraction aqueuse dans un procédé d'électrolyse.

Dans l'étape b) du procédé selon l'invention, on peut aussi séparer une troisième fraction. Cette troisième fraction est généralement constituée d'un ou de plusieurs des sels tels que définis plus haut.

Le procédé selon l'invention peut comprendre au moins une étape supplémentaire entre l'étape a) et l'étape b).

Cette étape supplémentaire peut être une étape de filtration ou de centrifugation. Une étape de filtration est préférée. Cette étape de filtration permet d'éliminer des composés solides qui pourraient gêner lors de l'étape de décantation b). Ces solides sont par exemple les sels formés lors de la réaction de l'étape a) ou introduits avec les réactifs tels que définis plus haut. Ce dernier cas se rencontre plus particulièrement lorsque le composé basique est du lait de chaux, qui peut contenir des sels peu solubles tels que du carbonate de calcium ou du sulfate de calcium.

Cette étape supplémentaire peut également consister en l'addition d'un solvant organique tel que défini plus haut. On préfère ne pas ajouter de solvant organique entre l'étape a) de réaction et l'étape b) de décantation du procédé selon l'invention.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 (selon l'invention)

Un réacteur thermostatisé en verre de 1 litre a été chargé avec 258,76 g de 1,3-dichloro-2-propanol (2,01 mol). A 25 °C et sous agitation vigoureuse, on a ajouté dans le ballon 397, 1 g d'une solution aqueuse de NaOH à 19,1 % en poids (1,90 mol) en 20 min. A la fin de l'addition, le mélange résultant a été transféré dans une ampoule à décanter. On a recueilli 179,39 g d'une première fraction dont la densité était de 1,185 et 488,95 g d'une deuxième fraction dont la densité était de 1,182. Les compositions exprimées en g/kg des première et deuxième fractions décantées, sont reprises dans le tableau 1 (C.P. = constituant principal).

La proportion d'épichlorhydrine dans la deuxième fraction décantée ne représente que 3,3 % du total de l'épichlorhydrine formée. La sélectivité globale en épichlorhydrine est de 94,0 % par rapport à la base consommée.

Tableau 1

Constituant	Première fraction décantée	Deuxième fraction décantée
Eau	13	C.P.
NaCl	0,041	226,5
NaOH		0,16
Epichlorhydrine	891	11,1
1,3-dichloro-2-propanol	95	2,5
3-chloro-1,2-propanediol	0,2	0,44
Glycerol	< 0,1	
Chloroacétone	< 0,1	-
Hydroxyacétone	< 0,1	< 0,01
Glycidol	< 0,1	2,6
COT (g C/l)		8,7

5 Exemple 2 (selon l'invention)

Un réacteur thermostatisé en verre de 1 litre a été chargé avec 258 g de 1,3-dichloro-2-propanol (2,0 mol) et 73,2 g d'eau. A 5 °C et sous agitation vigoureuse, on a ajouté dans le ballon 213 g d'une solution aqueuse de NaOH à 30 % en poids (1,60 mol) en 20 min. Après une période d'agitation supplémentaire de 35 min, le mélange résultant a été transféré dans une ampoule à décanter. On a recueilli 206,4 g d'une première fraction dont la densité était de 1,23 et 324,7 g d'une deuxième fraction dont la densité était de 1,18. Les compositions exprimées en g/kg des première et deuxième fractions décantées, sont reprises dans le tableau 2 (C.P. = constituant principal).

15 La proportion d'épichlorhydrine dans la deuxième fraction décantée ne représente que 1,3 % du total de l'épichlorhydrine formée. La sélectivité globale en épichlorhydrine est de 99,5 % par rapport à la base consommée.

Tableau 2

Constituant	Première fraction décantée	Deuxième fraction décantée
Eau	21	C.P.
NaCl	0,036	215,2
NaOH		0,24
Epichlorhydrine	703	6,6
1,3-dichloro-2- propanol	275	11
3-chloro-1,2- propanediol	0,3	3,2
Glycerol	-	0,2
Chloroacétone	< 0,01	-
Hydroxyacétone	0,02	< 0,01
Glycidol	0,5	3
COT (g C/l)		9,6

Exemple 3 (selon l'invention)

- 5 Un réacteur thermostaté en verre de 1 litre a été chargé avec 258 g de 1,3-dichloro-2-propanol (2,0 mol) et 123,1 g d'eau. A 45 °C et sous agitation vigoureuse, on a ajouté dans le ballon 213 g d'une solution aqueuse de NaOH à 30 % en poids (1,60 mol) en 20 min. Après une période d'agitation supplémentaire de 2 min, le mélange résultant a été transféré dans une ampoule à
- 10 décanter. On a recueilli 194,2 g d'une première fraction dont la densité était de 1,23 et 393,9 g d'une deuxième fraction dont la densité était de 1,19. Les compositions exprimées en g/kg des première et deuxième fractions décantées, sont reprises dans le tableau 3.

- 15 La proportion d'épichlorhydrine dans la deuxième fraction décantée ne représente que 1,9 % du total de l'épichlorhydrine formée. La sélectivité en épichlorhydrine est de 94,7 % par rapport à la base consommée.

Tableau 3

Constituant	Première fraction décantée	Deuxième fraction décantée
Eau	21	C.P.
NaCl	0,015	226,5
NaOH		0,16
Epichlorhydrine	708	6,7
1,3-dichloro-2- propanol	271	9
3-chloro-1,2- propanediol	0,3	2,2
Glycerol	-	0,1
Chloroacétone	0,05	-
Hydroxyacétone	0,02	< 0,01
Glycidol	0,06	2,6

Exemple 4 (selon l'invention)

- Un réacteur thermostatisé en verre de 1 litre a été chargé avec 56,2 g de CaO à 88 % en poids (1,77 mole) et 200,2 g d'eau. A 45 °C, et sous agitation
- 5 vigoureuse, on a ajouté dans le ballon 258 g de 1,3-dichloro-2-propanol (2,0 mol) préchauffé à la température de réaction en 1 min. Après une période d'agitation supplémentaire de 120 min, le mélange résultant a été filtré sur un verre poreux et le filtrat a été transféré dans une ampoule à décanter. On a
- recueilli 17,5 g de solide humide, 177,7 g d'une première fraction dont la densité
- 10 était de 1,206 et 292,2 g d'une deuxième fraction dont la densité était de 1,278. Les compositions exprimées en g/kg des première et deuxième fraction décantées, sont reprises dans le tableau 4.

- Le solide séché à 100 °C pèse 9,6 g ; il contient 45 % en poids de calcium, 29 % en poids de chlorure et sa basicité exprimée en CaO est de 22,1%. La
- 15 proportion d'épichlorhydrine dans la deuxième fraction décantée ne représente que 2,2 % du total de l'épichlorhydrine formée. La sélectivité en épichlorhydrine est de 90,8 % par rapport au chlorure minéral formé.

Tableau 4

Constituant	Première fraction décantée	Deuxième fraction décantée
Eau	12	C.P.
CaCl ₂	0,025	297
CaO		1,2
Epichlorhydrine	759	10,4
1,3-dichloro-2-propanol	228	1,9
3-chloro-1,2-propanediol	0,7	0,14
Glycerol	0,4	-
Chloroacétone	0,05	-
Hydroxyacétone	0,02	0,03
Glycidol	1,4	0,01
TOC (g C/l)		12

Exemples 5 à 9 (selon l'invention)

- On a alimenté de manière continue un réacteur à double enveloppe
- 5 thermostatisé en verre de 72 ml, avec de la soude caustique et avec du dichloropropanol. Le milieu réactionnel a été constamment maintenu sous agitation vigoureuse. Le mélange liquide sortant du réacteur par débordement continu a été collecté et ensuite décanté en mode discontinu dans une ampoule en
- 10 verre de façon à obtenir une première fraction et une deuxième fraction. La température de réaction, le temps de séjour, la teneur en soude caustique, la composition du dichloropropanol, les débits de réactifs, les compositions et les densités des phases organique et aqueuse, le pH de la phase aqueuse, et les taux de conversion de la soude caustique et des 2 isomères de dichloropropanol sont repris dans le tableau 6.

Tableau 6

Essai	N°	5	6	7	8	8
Volume du réacteur	(ml)	72	72	72	72	72
Température	(°C)	25	25	25	25	65
Temps de séjour	(min)	14,4	20	20	20	20
Mis en œuvre						
Teneur en NaOH dans la soude aqueuse	(g/kg)	188,2	185,4	185,4	185	185
Débit de soude aqueuse	(g/h)	226,2	162,4	155,2	157,1	157,1
Teneur en 1,3-dichloro-2-propanol dans le dichloropropanol	(g/kg)	1000	1000	1000	500	500
Teneur en 2,3-dichloro-1-propanol dans le dichloropropanol	(g/kg)				500	500
Débit de dichloropropanol	(g/h)	151,3	109,0	117,2	117,2	117,2
Base / (1,3-dichloro-2-propanol + 2,3-dichloro-1-propanol)	(mol/mol)	0,91	0,89	0,79	0,8	0,8
Production						
pH mesuré en sortie de réacteur		13,1	13,0	12,6	13,8	11,5
Première fraction décantée						
Débit	(g/h)	102,8	71,6	83,1	94	80,4
Poids spécifique	(g/ml)	1,2	1,184	1,204	1,209	1,223
Epichlorhydrine	(g/kg)	864	862	741	501	667
1,3-dichloro-2-propanol (1,3-D)	(g/kg)	116	118	233	4	6
2,3-dichloro-1-propanol (2,3-D)	(g/kg)				438	280
3-chloro-1,2-propanediol	(g/kg)	0,1	0,1	0,3	0,1	
Glycérol	(g/kg)	-	0,1	0,1	-	
Chloroéthers	(g/kg)	0,94	0,91	0,81	8,94	5,3
H ₂ O	(g/kg)	14	14	20	29	23
NaCl	(g/kg)	0,018	0,02	0,061	0,28	0,076

Essai	N°	5	6	7	8	8
Deuxième fraction décantée						
Débit	(g/h)	270,4	195,5	187,6	179,4	181
Poids spécifique	(g/ml)	1,202	1,253	1,187	1,179	1,172
Carbone Organique Total	(gC/l)	8	8	8,1	10	12
Epichlorhydrine	(g/kg)	12,4	12,2	11,3	11,6	9,7
1,3-dichloro-2- propanol (1,3-D)	(g/kg)	2,09	2,1	4,4	0,02	0,06
2,3-dichloro-1- propanol (2,3-D)	(g/kg)				0,1	4,6
3-chloro-1,2- propanediol	(g/kg)	0,16	0,14	0,15	0,1	0,1
Glycérol	(g/kg)	0	0,1	0,1	0,1	0,1
Chloroéthers	(g/kg)		0,1	0,13	0,35	
NaCl	(g/kg)	237	239	243	204	245
NaOH	(g/kg)	0,3	1,2	0,4	20,6	0,2
Taux de conversion du NaOH	(% mol/mol)	99,8	99,2	99,7	87	99,9
Taux de conversion global de 1,3-D + 2,3-D	(% mol/mol)	92	92	83	65	80
Sélectivité en EPI par rapport au NaOH consommé	(% mol/mol)	94	93	96	84	83

REVENDICATIONS

1 – Procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) on fait réagir dans un milieu réactionnel liquide, un mélange de 1,3-dichloro-2-propanol et de 2,3-dichloro-1-propanol dans lequel la teneur en 1,3-dichloro-2-propanol est d'au moins 30 % en poids, avec au moins un composé basique pour former l'épichlorhydrine et un sel, et
- 10 b) on soumet au moins une partie du milieu réactionnel liquide de l'étape a), à une opération de décantation dans laquelle on sépare au moins une première fraction contenant la majorité de l'épichlorhydrine qui était contenue dans la partie du milieu réactionnel de l'étape a) avant l'opération de décantation et une deuxième fraction contenant la majorité du sel qui était contenu dans la partie du milieu réactionnel de l'étape a) avant l'opération de décantation.

- 15 2 – Procédé selon la revendication 1 dans lequel la partie du milieu réactionnel de l'étape a) est soumise à un traitement préalablement à l'opération de décantation de l'étape b), et dans lequel le traitement est choisi parmi les opérations de chauffage, de refroidissement, de dilution, d'ajout d'un sel, d'ajout d'un composé acide, de préférence du chlorure d'hydrogène, et les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

- 20 3 – Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel au moins une part du dichloropropanol de l'étape a) est obtenue par réaction entre du glycérol et un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène.

- 25 4 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le composé basique de l'étape a) est sélectionné parmi les oxydes, les hydroxydes, les carbonates, les hydrogénocarbonates, les phosphates, les hydrogénophosphates et les borates alcalins ou alcalino-terreux, leurs solutions ou leurs suspensions aqueuses, et leurs mélanges, et dans lequel le sel est sélectionné parmi les chlorures, les sulfates, les hydrogénosulfates, les phosphates, les hydrogénophosphates et les borates alcalins et alcalino-terreux et
- 30 leurs mélanges.

5 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la première fraction séparée à l'étape b) comprend au moins 100 g d'épichlorhydrine/kg de première fraction, et dans lequel la deuxième fraction séparée à l'étape b) comprend au moins 50 g de sel/kg de deuxième fraction.

- 5 6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel les étapes a) et b) sont réalisées en absence de solvant organique, et dans lequel la différence de densité entre la première et la deuxième fraction décantées à l'étape b) est d'au moins 0,001.

- 10 7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel une portion du sel de la deuxième fraction décantée à l'étape b) n'est pas produite au cours de la réaction de l'étape a) mais est ajoutée à l'étape a), et dans lequel une étape de filtration est réalisée entre l'étape a) et l'étape b).

8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel les étapes a) et b) sont effectuées en mode continu.

- 15 9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la réaction de l'étape a) est effectuée à une température d'au moins 0 °C et d'au plus 100 °C, à une pression d'au moins 0,01 bar absolu et d'au plus 20 bar absolu et sur une durée d'au moins 1 min et d'au plus 240 min lorsque l'étape a) est effectuée en mode discontinu ou pour un temps de séjour d'au moins 1 min et
20 d'au plus 240 min lorsque l'étape a) est effectuée en mode continu, et dans lequel la décantation de l'étape b) est effectuée à une température d'au moins 0 °C et d'au plus 100 °C, à une pression d'au moins 0,01 bar absolu et d'au plus 20 bar absolu et sur une durée d'au moins 5 min et d'au plus 120 min lorsque
25 l'étape a) est effectuée en mode discontinu ou pour un temps de séjour d'au moins 5 min et d'au plus 120 min lorsque l'étape a) est effectuée en mode continu.

10 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel on ajoute de l'eau à l'étape a) et/ou entre l'étape a) et l'étape b) et/ou à l'étape b).



INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 691626
FR 0753375

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	GB 2 173 496 A (INST CIEZKIEJ SYNTEZY ORGA; ORGANIKA ZACHEM ZAKLADY CHEMIC) 15 octobre 1986 (1986-10-15) * page 1, ligne 54 - page 2, ligne 18 * * revendication 1 *	1-10	C07D303/08 C07D301/24 C07D301/32
Y	EP 1 059 278 A2 (SHOWA DENKO KK [JP]) 13 décembre 2000 (2000-12-13) * alinéa [0050] * * revendication 12 *	1-10	
Y	FR 2 565 229 A1 (SHOWA DENKO KK [JP]) 6 décembre 1985 (1985-12-06) * page 3, ligne 15-37 * * page 5, ligne 10-30 * * revendication 1 *	1-10	
Y	FR 2 885 903 A (SOLVAY [BE]) 24 novembre 2006 (2006-11-24) * page 2, ligne 32 - page 3, ligne 20 *	1-10	
Y	LUTJE SPELBERG J H ET AL: "A tandem enzyme reaction to produce optically active halohydrins, epoxides and diols" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 10, no. 15, 30 juillet 1999 (1999-07-30), pages 2863-2870, XP004179141 ISSN: 0957-4166 * page 2865, alinéa 1-3 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07D
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 octobre 2007		SAMSAM BAKHTIARY, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 691626
FR 0753375

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	WO 2005/054167 A (SOLVAY [BE]; KRAFFT PHILIPPE [BE]; GILBEAU PATRICK [BE]; GOSSELIN BENO) 16 juin 2005 (2005-06-16) * page 14, ligne 5-30 * * page 19, ligne 1-16 * * exemple 12 * * revendication 1 * -----	1-10	
D,Y	WO 2006/020234 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; SCHRECK DAVID J [US]; KRUPER WILLIAM) 23 février 2006 (2006-02-23) * revendication 7 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 octobre 2007		SAMSAM BAKHTIARY, M	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0753375 FA 691626**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18-10-2007
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2173496 A	15-10-1986	AUCUN	
EP 1059278 A2	13-12-2000	AT 283833 T CN 1282725 A DE 60016314 D1 DE 60016314 T2 TW 548262 B	15-12-2004 07-02-2001 05-01-2005 01-12-2005 21-08-2003
FR 2565229 A1	06-12-1985	DE 3520019 A1 JP 1882378 C JP 4056833 B JP 60258171 A NL 8501547 A US 4634784 A	09-01-1986 10-11-1994 09-09-1992 20-12-1985 02-01-1986 06-01-1987
FR 2885903 A	24-11-2006	CN 1993308 A	04-07-2007
WO 2005054167 A	16-06-2005	BR P10416756 A CA 2546683 A1 EP 1687248 A1 JP 2007511583 T KR 20060090280 A KR 20060130773 A KR 20060129097 A KR 20060130774 A KR 20060130775 A KR 20060129098 A KR 20060120292 A	27-02-2007 16-06-2005 09-08-2006 10-05-2007 10-08-2006 19-12-2006 14-12-2006 19-12-2006 19-12-2006 14-12-2006 24-11-2006
WO 2006020234 A	23-02-2006	EP 1771403 A1	11-04-2007